

Studi Konduktivitas *Solid Polymer Electrolyte* (SPE) PEO (*Poly Ethylene Oxide*) dengan *Fly ash* dari PT. Tjiwi Kimia Sidoarjo

Arlita Sandya Satya Wardhani, Yatim Lailun Ni'mah, dan Harmami

Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS)

e-mail: yatimnikmah@gmail.com

Abstrak—Pengaruh penambahan abu layang pada *Solid Polymer Electrolyte* (SPE) PEO (*Poly Ethylene Oxide*) dan garam LiClO_4 (*Lithium Perchlorate*) telah diteliti. Kristalinitas PEO berkurang secara signifikan karena penggabungan PEO- LiClO_4 -abu layang, yang diuji menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD). Interaksi ion-polimer, khususnya interaksi antara kation LiClO_4 -abu layang dengan atom eter oksigen dari PEO, telah dibuktikan dengan FTIR. Penambahan abu layang 5% meningkatkan nilai konduktivitas ionik SPE yaitu $1,730 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ pada suhu 60°C . Sedangkan nilai konduktivitas ionik PEO murni sebesar $7,859 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ dan $6,863 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ untuk PEO- LiClO_4 pada suhu yang sama. Hasil dalam penelitian ini menunjukkan bahwa SPE PEO dengan penambahan LiClO_4 dan abu layang merupakan salah satu material elektrolit untuk baterai ion *lithium*.

Kata Kunci—*Solid Polymer Electrolyte*, Baterai ion *lithium*, Konduktivitas ionik, Pengisi, Abu layang.

I. PENDAHULUAN

BATERAI ion litium isi ulang (LIB) merupakan salah satu teknologi penyimpanan energi yang paling penting dan telah menjadi bagian yang tidak dapat terpisahkan dari kehidupan sehari-hari [1]. Baterai ion litium merupakan salah satu baterai yang paling dibutuhkan, karena dapat di *charge* ulang, ringan, tahan lama, aman penggunaannya dan mudah diolah dalam berbagai bentuk [2].

Salah satu insiden terbaru dalam penggunaan baterai ion litium yaitu kebakaran yang terjadi pada mobil listrik unit Tesla Model S dan pesawat Dreamliner Boeing 787. Sehingga dalam baterai *lithium* isi ulang kebijakan *safety* merupakan hal terpenting [3].

Solid Polymer Electrolyte (SPE) dianggap sebagai salah satu solusi yang layak untuk menjamin keamanan dalam baterai *lithium* isi ulang daya tinggi [4]. SPE memiliki beberapa keunggulan dibandingkan dengan elektrolit cair seperti tidak volatil, tidak mudah terbakar, mudah untuk diproses, stabilitas kimia dan elektrokimia yang baik [4][5][6][7].

Penelitian mengenai penambahan *filler* (pengisi) telah banyak dilakukan. Penelitian sebelumnya oleh Song dkk [8] dihasilkan konduktivitas sebesar $9,6 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ dengan adanya penambahan pengisi SiO_2 sebanyak 5% pada PEO- AlCl_3 . Sementara Fullerton dkk [9] melaporkan dalam penelitiannya bahwa konduktivitas tertinggi diperoleh dengan penambahan Al_2O_3 sebanyak 5% pada PEO- LiClO_4 .

Fly ash (abu layang) dapat digunakan sebagai pengisi yang ditambahkan pada matriks polimer PEO dengan kompleks

garam LiClO_4 . Abu layang adalah abu sisa pembakaran batu bara yang dipakai dalam banyak industri. Selama ini abu layang tidak dimanfaatkan dan dibuang begitu saja, sehingga memiliki potensi mencemari lingkungan. Abu layang terdiri dari bahan anorganik (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , dan CaO) yang terdapat di dalam batu bara yang telah mengalami fusi selama pembakarannya [10].

Abu layang akan digunakan untuk menggantikan peran SiO_2 dan Al_2O_3 sebagai pengisi anorganik. Pada penelitian ini abu layang yang digunakan berasal dari PT. TJIWI KIMIA Sidoarjo dengan konsentrasi yang ditambahkan sebanyak 5% seperti optimasi yang pernah dilakukan pada penelitian diatas.

II. METODE PENELITIAN

A. Alat dan Bahan

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah gelas beaker, tabung reaksi, pipet ukur, pro pipet, spatula, kaca arloji, *thermometer digital stick*, *magnetic stirrer*, teflon petri dish, neraca analitik (Ohaus PA214), oven (Freas 605), XRD (Phillips X'Pert MPD), FTIR (Shimadzu), dan spektroskopi AC impedansi (Autolab EC110M). Sedangkan bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah PEO ($M_w = 6 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$) (Sigma Aldrich), garam LiClO_4 (Sigma Aldrich, 99,9%), asetonitril (Emsure Merck KGaA) dibeli dari Germany, dan abu layang dari PT.Tjiwi Kimia diambil dari kota Sidoarjo Indonesia.

B. Sintesis *Solid Polymer Electrolyte* (SPE)

SPE dibuat dengan tiga variasi yaitu PEO 100%, PEO- LiClO_4 10%, dan PEO- LiClO_4 10%-abu layang 5%, dilarutkan dalam asetonitril yang digunakan sebagai solvent untuk preparasi dari elektrolit polimer sebanyak 8 mL dan diaduk selama 6 jam untuk mendapat larutan homogen kental pada suhu 55°C . Larutan tersebut kemudian dituangkan kedalam sebuah teflon petri dish (diameter 2 cm). Kemudian SPE dikeringkan di dalam oven pada suhu 55°C selama 6 jam. Proses sintesis SPE dan skema interaksi antara PEO, LiClO_4 dan abu layang ditampilkan dalam Gambar 3.1

C. Karakterisasi FTIR

Sampel digerus bersama-sama dengan suatu halida anorganik yang memiliki ikatan ionik sehingga tidak akan menyerap sinar inframerah karena tidak ada vibrasi molekul di dalamnya. Pada penelitian ini akan menggunakan senyawa KBr. Setelah digerus hingga bercampur sempurna, kemudian

dipres pada tekanan 8 hingga 20 ton per satuan luas menjadi cakram tipis atau pelet. Kemudian pelet tersebut dimasukkan ke dalam susunan alat dan kemudian siap ditembak oleh sinar inframerah. FTIR menggunakan spectrometer Nicolet 380 FTIR di wilayah $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ pada resolusi dari 1 cm^{-1} .

D. Karakterisasi Elektrokimia

Impedansi dan konduktivitas dari sampel ditentukan dengan Autolab EC110M. Film SPE diselipkan diantara dua elektroda *Stainless Steel* (SS) (diameter 2 cm) dalam sebuah koin sel. Ketebalan setiap sampel diukur dengan menggunakan alat ukur jangka sorong. Pengukuran impedansi dilakukan dalam rentang frekuensi 1 Hz sampai 1 MHz sampel 1 Hz dengan kecepatan 10 mVs^{-1} . Konduktivitas dianalisis dengan memvariasikan suhu $313 - 363 \text{ K}$ (ditahan setiap perubahan 10°C selama 1 jam).

Konduktivitas ionik dari berbagai polimer elektrolit telah ditentukan menggunakan persamaan:

$$\sigma = \frac{t}{(A \times R_b)} \quad (1)$$

Dimana σ adalah konduktivitas dihitung dalam S/cm, t adalah ketebalan film, A adalah luas permukaan film, dan R_b adalah resistansi film dalam satuan ohm.

III. HASIL DAN DISKUSI

A. Hasil Sintesis Solid Polymer Electrolyte (SPE)

SPE yang disintesis dalam penelitian ini merupakan gabungan PEO, dengan garam LiClO_4 dan pengisi abu layang. Abu layang yang dipakai berasal dari PT. TJIWI KIMIA Sidoarjo Indonesia. Sintesis ini dilakukan dengan mengadaptasi prosedur sintesis $\text{PEO/LiClO}_4/\text{TiO}_2$ oleh Lin dkk, [11] dan $\text{PEO/NaClO}_4/\text{TiO}_2$ oleh Ni'mah dkk [12]. Modifikasi dilakukan dengan mengganti pengisi TiO_2 5% dengan abu layang sebanyak 5%.

Dilakukan 3 variasi yaitu PEO murni, PEO - LiClO_4 10%, dan PEO - LiClO_4 - abu layang 5% dilarutkan dalam asetonitril yang digunakan sebagai solvent untuk preparasi dari elektrolit polimer sebanyak 8 mL dan diaduk selama 6 jam untuk mendapat larutan homogen kental pada suhu 55°C . Lalu sampel didiamkan selama semalam agar gelembung menghilang dari sampel dan dalam keadaan tertutup.

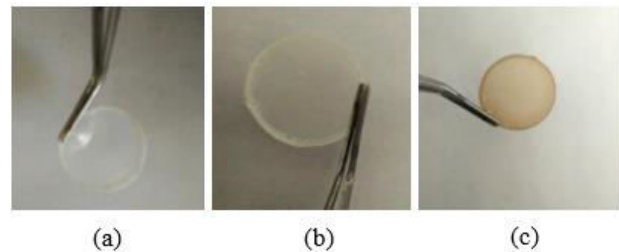
Campuran tersebut kemudian dituangkan kedalam sebuah teflon petri dish (diameter 2 cm) secara perlahan lahan agar tidak terdapat gelembung saat penuangan. Kemudian SPE dikeringkan di dalam oven pada suhu 55°C selama 6 jam untuk menguapkan larutan asetonitril. Hasil oven berbentuk membran dengan ketebalan 0,025. Diamkan sebentar lalu diambil membran dengan piset agar tidak rusak.

Dapat dilihat pada Gambar 4.1 hasil membran SPE dengan variasi berbeda. SPE PEO murni transparan dan agak keras, sedangkan saat ditambahkan garam LiClO_4 membran buram atau berwarna putih dan lunak dan saat penambahan abu layang berwarna coklat karena penambahan abu layang dan lunak.

B. Karakterisasi FTIR

Karakterisasi FTIR digunakan untuk memeriksa kemungkinan interaksi yang terjadi antara ion dan polimer serta perubahan konformasi pada sejumlah besar polimer.

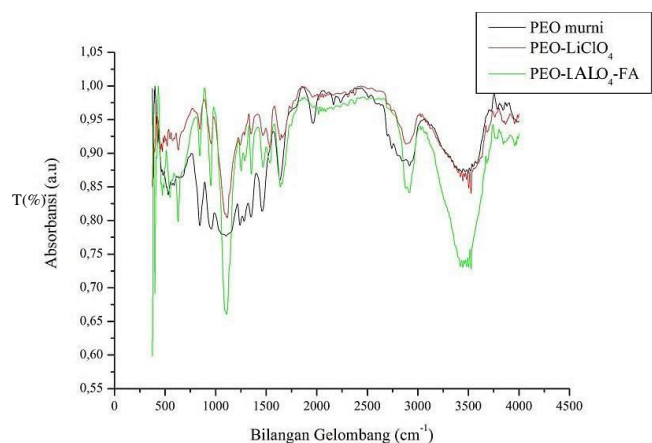
Perubahan konformasi ini disebabkan karena penambahan garam LiClO_4 dan penambahan pengisi abu layang 5%. Gambar 3.2 menunjukkan spektra FTIR hasil sintesis.



Gambar 1. Membran SPE berdasarkan PEO dengan variasi penambahan garam LiClO_4 dan penambahan pengisi abu layang. (a) PEO murni, (b) PEO - LiClO_4 , (c) PEO - LiClO_4 - abu layang 5%

Mode vibrasi yang paling utama dan bilangan gelombang yang ditunjukkan oleh PEO murni adalah vibrasi kibas (*wagging*) CH_2 pada daerah serapan 2918 cm^{-1} ; CH_2 lentur pada daerah serapan 1458 dan 1350 cm^{-1} ; CH_2 simetric pada daerah serapan 958 cm^{-1} dan CH_2 asimetric pada daerah serapan 844 cm^{-1} . Pada pita serapan tersebut PEO yang ditambahkan garam elektrolit memiliki intensitas yang lebih rendah. Hasil ini membuktikan bahwa interaksi yang terjadi antara oksigen PEO dan kation (Li^+ dan ClO_4^-) terbentuk sesuai dengan hasil penelitian oleh peneliti- peneliti sebelumnya.

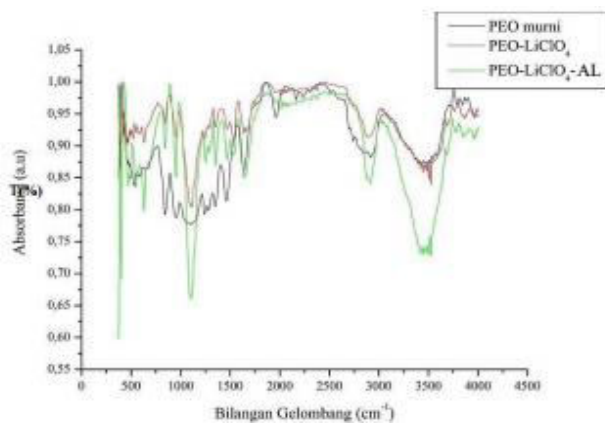
Peregangan C-O-C ditemukan pada daerah serapan 1103 cm^{-1} . Saat penambahan pengisi abu layang intensitas menurun, dan terbukti bahwa kompleks Li^+ - PEO terbentuk. Ditemukan puncak baru pada daerah serapan 630 dan 627 cm^{-1} yang diindikasikan sebagai pita serapan ClO_4 . Puncak tersebut hanya teramati pada PEO - LiClO_4 dan PEO - LiClO_4 - abu layang.



Gambar 2. Spektra FTIR pada SPE berbasis PEO dengan variasi LiClO_4 dan penambahan pengisi abu layang.

C. Karakterisasi XRD

Karakterisasi XRD dilakukan untuk mengetahui kemungkinan perubahan sifat semi-kristal selama penambahan garam lithium (LiClO_4) dan penambahan pengisi abu layang. Pada Gambar 3.3. menunjukkan pola XRD dari PEO murni, penambahan garam LiClO_4 dan penambahan pengisi abu layang.



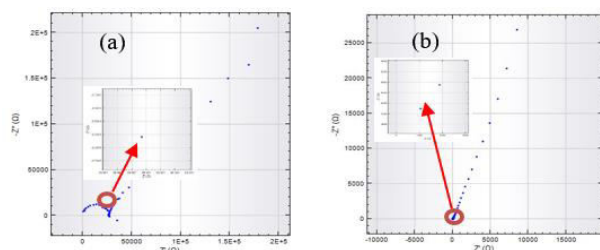
Gambar 3. Pola XRD, PEO murni dengan penambahan garam LiClO₄ dan penambahan pengisi abu layang.

Berdasarkan hasil pola XRD, PEO murni mempunyai puncak karakteristik yang tajam pada $2\theta = 19,14^\circ$ dan $23,24^\circ$ dengan puncak-puncak dasar yang berada pada sudut 2θ : $14,61734^\circ$; $14,63405^\circ$; $15,05183^\circ$; $15,06854^\circ$; $22,02043^\circ$; $22,03714^\circ$; $26,95025^\circ$; $26,96696^\circ$ dan $26,98367^\circ$. Puncak karakteristik tersebut menandakan daerah kristalin dan puncak-puncak dasar menandakan daerah amorf. Penambahan LiClO₄ kedalam matrik PEO menunjukkan adanya penurunan drastis pada intensitas dan kristalinitas PEO murni. Hal ini dapat terjadi karena gangguan pada struktur semi kristalin oleh penambahan garam LiClO₄. Saat penambahan pengisi abu layang, puncak XRD menunjukkan adanya penurunan intensitas yang menandakan sifat amorf.

D. Konduktivitas Ionik

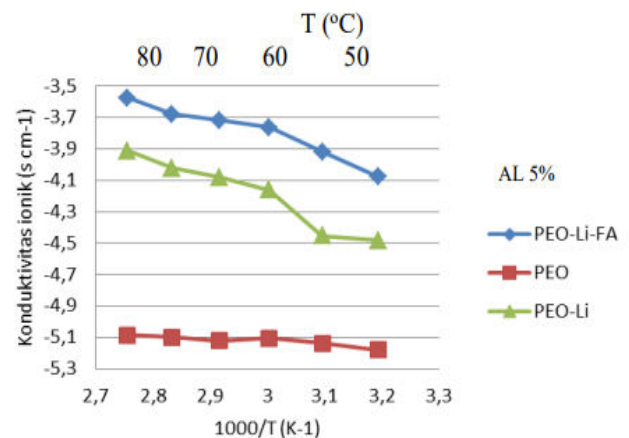
Hubungan antara konduktivitas ionik SPE dengan suhu ditunjukkan pada Gambar 3.5. Plot impedansi yang kompleks dari membran elektrolit PEO - LiClO₄ - abu layang pada suhu ruang ditunjukkan pada Gambar 3.4.

Pada kurva tersebut terlihat bahwa konduktivitas ionik meningkat secara linier dengan temperatur. Konduktivitas ionik pada seluruh sampel dihitung dengan persamaan (3.1). Resistansi bahan (ohm) didapat dari intersep semi lingkaran dengan *axis real*, pada daerah frekuensi 1MHz-1 Hz. Gambar 3.4 plot impedansi (Z' vs Z'') dari PEO murni dan PEO - LiClO₄ - abu layang 5% pada suhu 50 °C. Spektra impedansi terdiri dari busur pada daerah berfrekuensi tinggi dan diikuti garis linear pada daerah frekuensi rendah. Saat penambahan garam LiClO₄ dan pengisi abu layang terjadi pergeseran pada impedansi ke resistansi lebih rendah pada *real axis*. Dapat dilihat konduktivitas ionik pada saat PEO suhu 50 °C sebesar $7,284 \times 10^{-6}$ dan pada penambahan pengisi abu layang 5% suhu 50 °C konduktivitas meningkat menjadi $1,206 \times 10^{-4}$.



Gambar 4. Plot impedansi (Z' vs Z'') dari (a) PEO murni dan (b) PEO LiClO₄-abu layang 5% pada suhu 50 °C.

Dapat dilihat pada Gambar 3.5 konduktivitas naik seiring dengan penambahan suhu hal ini dinyatakan karena mobilitas Li⁺ yang tinggi karena temperatur dinaikkan. Seperti yang terlihat pada bidang konduktivitas temperature, PEO -LiClO₄- abu layang menghasilkan konduktivitas ionik yang besar yaitu $1,730 \times 10^{-4}$ pada suhu 60 °C dibandingkan PEO murni dan PEO - LiClO₄. Konduktivitas optimum diperoleh pada suhu 60 °C sesuai dengan penelitian sebelumnya oleh Lin dkk [11]. Sifat dari kenaikan konduktivitas dipengaruhi temperature dapat dipelajari dalam terminologi model volume yang kosong. Tipe ini juga dilaporkan pada sistem polimer elektrolit. Seiring kenaikan temperatur, polimer dapat menyebar dengan mudah dan menghasilkan volume yang kosong. Sehingga, semakin tinggi temperatur, semakin naik volume yang kosong. Konduktivitas yang dihasilkan mewakili seluruh pergerakan ion-ion dan polimer, ditentukan oleh volume yang kosong di sekitar rangkaian polimer. Oleh karena itu, saat temperatur meningkat maka ion molekul terlarut atau segmen polimer dapat berpindah ke volume yang kosong. Hal ini menyebabkan kenaikan pergerakan ion dan pergerakan segmen sehingga membantu transpor io



Gambar 5. Plot konduktivitas ionik vs suhu, pada SPE dengan PEO LiClO₄ dan PEO - LiClO₄ - abu layang.

IV. KESIMPULAN DAN SARAN

A. Kesimpulan

Membran SPE berhasil disintesis dengan variasi PEO murni, PEO - LiClO₄ dan PEO - LiClO₄ – abu layang 5%. Studi XRD menunjukkan sifat amorf dari membran SPE yang menghasilkan konduktivitas ionik yang lebih besar. Karakterisasi FTIR menunjukkan interaksi yang terjadi antara ion dan polimer serta perubahan konformasi pada sejumlah besar polimer. Dari spektroskopi impedansi, telah menunjukkan bahwa konduktivitas ionik membran semakin tinggi seiring dengan penambahan suhu dan menghasilkan nilai maksimum sebesar $1,730 \times 10^{-4}$ S/cm pada 60 °C untuk PEO - LiClO₄ – abu layang 5% sedangkan nilai konduktivitas ionik PEO murni sebesar $7,859 \times 10^{-6}$ S/cm dan $6,863 \times 10^{-5}$ S/cm untuk PEO-LiClO₄ pada suhu yang sama. Hasil dalam penelitian ini menunjukkan bahwa SPE PEO dengan penambahan LiClO₄ dan abu layang 5%. merupakan salah satu material elektrolit untuk baterai ion lithium.

B. Saran

Penelitian ini dapat dikembangkan lebih lanjut mengenai sifat elektrokimia seperti *charge-discharge*, dan lain lain. Serta penelitian ini dapat digunakan di masyarakat untuk memanfaatkan limbah abu layang sebagai bahan pengisi anorganik baterai dengan konduktivitas tinggi.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] B. Chen, Z. Huang, X. Chen, Y. Zhao, Q. Xu, and P. Long, "A new composite solid electrolyte PEO/Li10GeP2S12/SN for all-solid-state lithium battery," *Electrochim. Acta*, vol. 210, pp. 905–914, 2016.
- [2] B. Prihandoko, "Pemanfaatan soda lime silica dalam pembuatan komposit elektrolit baterai lithium," Universitas Indonesia, 2007.
- [3] R. Khurana, J. L. Schaefer, L. A. Archer, and G. W. Coates, "Suppression of Lithium Dendrite Growth Using Cross-Linked Polyethylene / Poly (ethylene oxide) Electrolytes: A New Approach for Practical Lithium-Metal Polymer Batteries," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 20, pp. 7395–7402, 2014.
- [4] J. M. Tarascon and M. Armand, "Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries," *Nature*, vol. 414, pp. 359–367, 2011.
- [5] B. Scrosati and J. Garche, "Lithium batteries: Status, prospects and future," *J. Power Sources*, vol. 195, pp. 2419–2430, 2010.
- [6] S. J. Kwon, D. G. Kim, J. Shim, J. H. Lee, J. H. Baik, and J. C. Lee, "Preparation of organic/inorganic hybrid semi-interpenetrating network polymer electrolytes based on poly(ethylene oxide-co-ethylene carbonate) for all-solid-state lithium batteries at elevated temperatures," *Polymer (Guildf.)*, vol. 55, no. 12, pp. 2799–2808, 2014.
- [7] M. Grunebaum *et al.*, "Synthesis and electrochemistry of polymer based electrolytes for lithium batteries," *Prog. Solid State Chem.*, vol. 42, pp. 85–105, 2014.
- [8] S. Song *et al.*, "A hybrid polymer/oxide/ionic-liquid solid electrolyte for Na-metal batteries," *J. Mater. Chem.*, vol. 5, pp. 6424–6431, 2017.
- [9] S. K. Fullerton and K. M. Janna, "Structure and Mobility of PEO/LiClO4 Solid Polymer Electrolytes Filled with Al2O3 Nanoparticles," *J. Physic Chem.*, vol. 114, pp. 9196–9206, 2010.
- [10] S. R. P. Wardani, "Pemanfaatan Limbah Batubara (Fly Ash) untuk Stabilisasi Tanah Maupun Keperluan Teknik Sipil Lainnya Dalam Mengurangi Pencemaran Lingkungan," Universitas Diponegoro, 2008.
- [11] C. W. Lin a, C. L. Hung, M. Venkateswarlu, and B. J. Hwang, "Influence of TiO2 nano-particles on the transport properties Of composite polymer electrolyte for lithium-ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 146, pp. 397–401, 2005.
- [12] Y. L. Ni'mah, M. Yao Cheng, J. H. Cheng, J. Rick, and B.-J. Hwang, "Solid-state polymer nanocomposite electrolyte of TiO2/PEO/NaClO4 for sodium ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 278, pp. 375–381, 2015.